

⑤①

Int. Cl. 2:

C 09 K 3/34

①⑨ **BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND**

G 02 F 1/13

DEUTSCHES PATENTAMT



DT 26 29 698 A 1

⑪

Offenlegungsschrift 26 29 698

⑫

Aktenzeichen: P 26 29 698.0-43

⑬

Anmeldetag: 2. 7. 76

⑭

Offenlegungstag: 13. 1. 77

⑮

Unionspriorität:

⑮② ⑮③ ⑮①

3. 7. 75 Japan 82519-75

15. 10. 75 Japan 124662-75

⑮④

Bezeichnung: Flüssige Kristallmasse und sie enthaltende Anzeigevorrichtung

⑮⑦

Anmelder: Sharp K.K., Osaka (Japan)

⑮⑧

Vertreter: Schönwald, K., Dr.-Ing.; Meyer, Th., Dr.-Ing.; Eishold, K.W., Dr.-Ing.;
Fues, J.F., Dipl.-Chem. Dr.rer.nat.; Kreisler, A. von, Dipl.-Chem.;
Keller, J.C., Dipl.-Chem.; Selting, G., Dipl.-Ing.; Pat.-Anwälte,
5000 Köln u. 6232 Bad Soden

⑮⑨

Erfinder: Miyazaki, Takaaki, Nara; Kato, Shinji, Kyoto (Japan)

Prüfungsantrag gem. § 28b PatG ist gestellt

DT 26 29 698 A 1

VON KREISLER SCHÖNWALD MEYER EISHOLD
FUES VON KREISLER KELLER SELTING

PATENTANWÄLTE

Dr.-Ing. von Kreisler † 1973

Dr.-Ing. K. Schönwald, Köln

Dr.-Ing. Th. Meyer, Köln

Dr.-Ing. K. W. Eishold, Bad Soden

Dr. J. F. Fues, Köln

Dipl.-Chem. Alek von Kreisler, Köln

Dipl.-Chem. Carola Keller, Köln

Dipl.-Ing. G. Selting, Köln

AvK/Ax

5 KÖLN 1 1.7.1976

DEICHMANNHAUS AM HAUPTBAHNHOF

Sharp Kabushiki Kaisha, No. 22-22, Nagaike-cho,
Abeno-ku, Osaka-shi, Osaka-fu (Japan).

Flüssige Kristallmasse und sie enthaltende Anzeige-
vorrichtung

Die Erfindung betrifft eine flüssige Kristallmasse und ihre Verwendung, insbesondere eine flüssige Kristallmasse mit verbesserter Trübungs- und Ansprechgeschwindigkeit bei gesteigerter Orientierbarkeit und ihre Verwendung für elektronisch-optische Geräte, insbesondere Anzeigegeräte und -instrumente.

Wenn eine Spannung an Elektroden gelegt wird, die aus zwei einander gegenüber und parallel zueinander angeordneten Platten bestehen, zwischen die ein ^{flüssiges} nematisches Kristallmaterial unter Ausbildung einer transparenten Schicht gefüllt ist, wird bei Einstrahlung von Licht in die transparente Schicht diese Schicht so trübe, daß der Durchgang von Licht verhindert wird. Unter Ausnutzung dieser Erscheinung werden die verschiedensten elektronisch-optischen Geräte, z.B. Lichtabschirmvorrichtungen und Anzeigevorrichtungen, hergestellt.

Es wurde versucht, die Trübungs- oder Ansprechgeschwin-

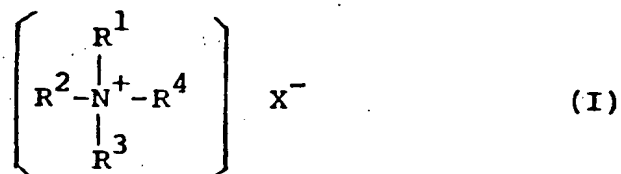
digkeit der flüssigen Kristallschicht durch Einarbeitung gewisser modifizierender Mittel in diese Schicht zu verbessern. Als Beispiele der bisher verwendeten modifizierenden Mittel sind quaternäre Ammoniumhalogenide, Phenole und organische Säuren zu nennen. Mit diesen bekannten modifizierenden Mitteln konnte jedoch keine genügende und befriedigende Verbesserung erzielt werden.

Als Ergebnis eingehender Untersuchungen wurde nun gefunden, daß durch Einarbeitung gewisser Ammonium- oder Pyridiniumverbindungen in flüssige Kristallschichten die Trübungs- und Ansprechgeschwindigkeit der flüssigen Kristallschicht erheblich gesteigert werden kann. Es wurde ferner gefunden, daß durch diese Zugabe die regelmäßige Anordnung der Moleküle des flüssigen Kristallmaterials in der flüssigen Kristallschicht erreicht werden kann. Ferner wurde festgestellt, daß die Orientierbarkeit des flüssigen Kristallmaterials weiter gesteigert wird, wenn ein Film aus bestimmten anorganischen Materialien auf den Innenflächen der als Elektroden dienenden Platten gebildet und das flüssige Kristallmaterial zwischen den Platten bzw. Filmen angeordnet wird. Der Erfindung liegen diese Feststellungen zu Grunde.

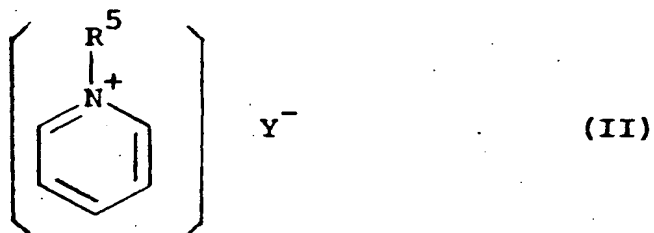
Hauptgegenstand der Erfindung ist demgemäß eine flüssige Kristallmasse mit verbesserter Trübungs- und Ansprechgeschwindigkeit bei gesteigerter Orientierbarkeit. Die Erfindung umfaßt ferner ein Verfahren zur Steigerung der Trübungs- und Ansprechgeschwindigkeit von flüssigen Kristallschichten bei verbesserter Orientierbarkeit des flüssigen Kristallmaterials in diesen Schichten. Außerdem ist die Erfindung auf ein elektronisch-optisches Gerät gerichtet, das eine deutliche und schnelle Anzeige gewährleistet.

Die erfindungsgemäße flüssige Kristallmasse mit verbesserter Trübungs- und Ansprechgeschwindigkeit enthält ein flüssiges Kristallmaterial und als modifizierendes

Mittel wenigstens eine Ammoniumverbindung der Formel



worin R^1 ein Alkylrest oder Aralkylrest ist, R^2 , R^3 und R^4 jeweils für einen Alkylrest stehen und X der Rest einer organischen Säure nach Entfernung eines kationischen Wasserstoffatoms aus dieser Säure ist (vorausgesetzt, daß der Alkylrest R^2 eine wesentlich längere gerade Kohlenstoffkette als die anderen Reste R^1 , R^3 und R^4 hat), und/oder wenigstens eine Pyridiniumverbindung der Formel



worin R^5 ein Alkylrest mit einer ziemlich langen geraden Kohlenstoffkette und Y der Rest einer organischen Säure nach Entfernung eines kationischen Wasserstoffatoms aus dieser Säure ist, wobei der Pyridinring gegebenenfalls einen oder mehrere aromatische Ringe, die daran kondensiert sind, enthält.

Der Alkylrest, für den R^1 , R^3 bzw. R^4 stehen, enthält im allgemeinen 1 bis 10 C-Atome, vorzugsweise 1 bis 5 C-Atome. Als Beispiele solcher Alkylreste sind der Methylrest, Äthylrest, Propylrest, Isopropylrest und Butylrest zu nennen. Der Aralkylrest, für den R^1 steht, enthält im allgemeinen 7 bis 12 C-Atome, vorzugsweise 7 bis 10 C-Atome. Als Beispiele für diesen Aralkylrest sind der Benzylrest und Phenäthylrest zu nennen.

Der Alkylrest, für den R^2 oder R^5 steht, enthält im allgemeinen 6 bis 30 C-Atome, vorzugsweise 12 bis 20 C-Atome. Der Ausdruck "wesentlich länger" bedeutet, daß der Alkylrest R^2 eine gerade Kohlenstoffkette enthält, in der die Zahl der Kohlenstoffatome um ein Mehrfaches, vorzugsweise etwa 5- bis 20-mal größer ist als die Zahl der Kohlenstoffatome in den Alkyl- oder Aralkylresten, für die R^1 , R^3 und R^4 stehen. Ebenso bedeutet der Ausdruck "ziemlich lang", dass der Alkylrest R^5 eine gerade Kohlenstoffkette mit nicht weniger als 6 Kohlenstoffatomen aufweist.

Da eine längere gerade Kohlenstoffkette im Alkylrest R^2 oder R^5 eine stärkere Trübung erzeugt, jedoch die Ansprechgeschwindigkeit zu verringern pflegt, wird die Zahl der C-Atome in diesem Alkylrest vorzugsweise zwischen etwa 12 und 20 gehalten, wenn die damit gebildete flüssige Kristallmasse für Geräte, die eine hohe Ansprechgeschwindigkeit haben müssen, z.B. Tischrechner, Uhren und Meßgeräte, verwendet werden soll. In diesen Fällen werden für den Alkylrest, für den R^1 , R^3 oder R^4 stehen, 1 bis 5 C-Atome und für den Aralkylrest, für den R^1 steht, 7 bis 10 C-Atome bevorzugt.

Der Pyridinring in der Pyridiniumverbindung kann gegebenenfalls einen oder mehrere aromatische Ringe enthalten, die daran kondensiert sind. Der aromatische Ring kann monocyclisch oder polycyclisch und auch carbocyclisch (z.B. ein Benzolring oder Naphthalinring) oder heterocyclisch, z.B. ein Stickstoff enthaltender heterocyclischer Ring (z.B. ein Pyridinring oder Chinolinring) sein. Bevorzugt als Pyridinring oder kondensierte Pyridinringe werden beispielsweise der Pyridinring, Chinolinring und Isochinolinring.

Als Ammoniumverbindungen der Formel (I) werden zur Zeit Verbindungen bevorzugt, in denen R^1 ein Methylrest, Äthylrest oder Benzylrest, R^2 ein C_8 - C_{20} -Alkylrest (insbe-

sondere ein Dodecylrest oder Cetylrest), R^3 ein Methylrest und R^4 ein Methylrest ist, und als Pyridiniumverbindungen der Formel (II) werden zur Zeit Verbindungen bevorzugt, in denen R^5 ein C_8 - C_{20} -Alkylrest (insbesondere ein Dodecyl- oder Cetylrest) ist.

Das Anion, für das X oder Y steht, ist der Rest einer organischen Säure nach Entfernung eines kationischen Wasserstoffatoms aus dieser Säure. Als Beispiele geeigneter Säuren sind Carbonsäuren und Sulfonsäuren zu nennen. Besonders bevorzugt wird der Rest einer Monocarbonsäure, z.B. Benzoesäure, die gegebenenfalls eine elektronenanziehende Gruppe am Benzolring enthält (z.B. Benzoesäure, Cyanbenzoesäure, Nitrobenzoesäure, Dinitrobenzoesäure und Isopropylbenzoesäure).

Als flüssige Kristallmaterialien können beliebige übliche mit negativer dielektrischer Anisotropie wie z.B. Schiff-Basen, Azoxyverbindungen und Ester verwendet werden. Bevorzugt als flüssige Kristallmaterialien werden beispielsweise p-Methoxybenzyliden-p'-n-butylanilin, p-Äthoxybenzyliden-p'-n-butylanilin, p-Butoxybenzyliden-p'-butylanilin, p-Methoxybenzyliden-p'-hexylanilin, p-Äthoxybenzyliden-p'-hexylamin, p-Methoxy-p'-äthylazoxybenzol, p-Methoxy-p'-butylazoxybenzol, p-Methoxy-p'-pentylphenylbenzoat und p-Hexyloxy-p'-pentylphenylbenzoat. Diese Materialien können allein oder in Kombination verwendet werden.

Die dem flüssigen Kristallmaterial zuzusetzende Menge der Ammonium- oder Pyridiniumverbindung beträgt im allgemeinen 0,01 bis 1,00 Gew.-%, vorzugsweise 0,03 bis 0,50 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht des flüssigen Kristallmaterials. Die Einarbeitung kann in üblicher Weise erfolgen.

Wie bereits erwähnt, haben die flüssigen Kristallmassen gemäß der Erfindung eine erhöhte Trübungs- und Ansprechgeschwindigkeit. Gleichzeitig ist die Orientierbarkeit

der Moleküle im flüssigen Kristallmaterial gesteigert. Dies ist äußerst vorteilhaft, da die Steigerung der Orientierbarkeit, die zur Verstärkung des Kontrasts zwischen dem lichtstreuenden Teil und dem das Licht nicht streuenden Teil notwendig ist, bisher durch Einarbeitung eines besonderen Orientierungsmittels in das flüssige Kristallmaterial oder durch Aufbringen dieses besonderen Orientierungsmittels auf die Oberfläche der als Elektrode dienenden Platte erreicht wurde.

Die flüssige Kristallmasse gemäß der Erfindung hat bereits von sich aus eine praktisch befriedigende Orientierbarkeit, jedoch kann, falls gewünscht, ihre Orientierbarkeit weiter gesteigert werden, indem ein Überzugsfilm aus SiO_x ($0 < x \leq 2$) und/oder MgF_2 auf der mit der flüssigen Kristallmasse in Berührung befindlichen Oberfläche der als Elektrode dienenden Platte aufgebracht wird. Die Dicke dieses Films beträgt im allgemeinen nicht mehr als 1000 Å, vorzugsweise nicht mehr als 500 Å (zweckmäßig 100 bis 200 Å). Die Bildung dieses Films kann in üblicher Weise, z.B. durch Aufsprühen oder durch Aufdampfen in Vakuum, erfolgen. Zusätzlich kann dieser Film als Schutz der Elektrode dienen.

Die Bildung eines Überzugsfilms aus SiO_x und/oder MgF_2 zur Steigerung der Orientierbarkeit der Moleküle eines flüssigen Kristallmaterials ist an sich neu, und diese Methode ist nicht nur auf die vorstehend genannten, sondern auch auf beliebige andere flüssige Kristallmassen anwendbar. Beispielsweise ist die Aufbringung dieses Films bei flüssigen Kristallmassen möglich, die als modifizierendes Mittel eine Benzolsulfonsäure, die einen ziemlich langen geradkettigen Alkylrest oder Alkoxyrest, z.B. einen C_5 - C_{25} -Alkylrest oder -Alkoxyrest in p-Stellung des Benzolrings enthält, an Stelle der genannten Ammonium- oder Pyridiniumverbindungen enthält.

Die flüssigen Kristallmassen gemäß der Erfindung können für die Herstellung der verschiedensten elektronisch-optischen Geräte verwendet werden und eignen sich besonders zur Herstellung von mit flüssigen Kristallen arbeitenden dynamischen Anzeigevorrichtungen vom Streuungstyp (dynamic scattering type liquid crystal indication device).

Praktische und zur Zeit bevorzugte Ausführungsformen der Erfindung werden in den folgenden Beispielen beschrieben.

Beispiel 1

p-Methoxybenzyliden-p'-butylanilin und p-Äthoxybenzyliden-p'-butylanilin werden im Gewichtsverhältnis von 60:40 gemischt, wobei eine flüssige Kristallmasse (A) erhalten wird.

Die flüssige Kristallmasse (A) wird mit einem üblichen modifizierenden Mittel (Tetrabutylammoniumbromid) gemischt, wobei eine flüssige Kristallmasse (B) erhalten wird.

Getrennt hiervon wird die flüssige Kristallmasse (A) jeweils mit Benzyldimethylcetylammoniumdinitrobenzoat, Benzyldimethylcetylammoniumnitrobenzoat, Benzyldimethylcetylammoniumisopropylbenzoat,

Benzyldimethylcetylammoniumbenzoat und Benzyldimethylcetylammoniumtrimellitat gemischt, wobei die flüssigen Kristallmassen (C), (D), (E) und (G) erhalten werden.

Zwei Glasplatten, die beide mit einem dünnen Film aus Zinnoxid als transparente Elektrode versehen sind, werden einander gegenüberstehend und parallel zueinander so angeordnet, daß die transparenten Elektroden sich auf der Innenseite befinden, wobei ein Element mit einem Abstand von etwa 20 μm zwischen den Elektroden gebildet wird. Das

Element wird mit der in der oben beschriebenen Weise hergestellten flüssigen Kristallmasse gefüllt, die eine transparente dünne Schicht bildet.

Eine Wechselspannung (60 Hz, 25 V) wird an die Elektroden gelegt, und ein Gleichstrom durch die Elektroden geleitet. Die Ansprechgeschwindigkeit und die Lichtdurchlässigkeit werden gemessen. Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 genannt, in der außerdem die Orientierbarkeit des flüssigen Kristallmaterials angegeben ist.

Tabelle 1

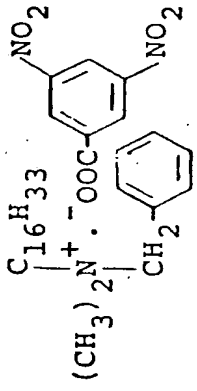
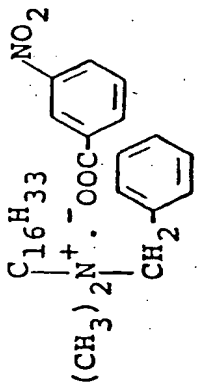
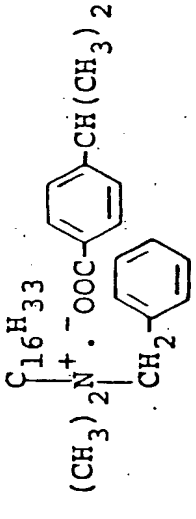
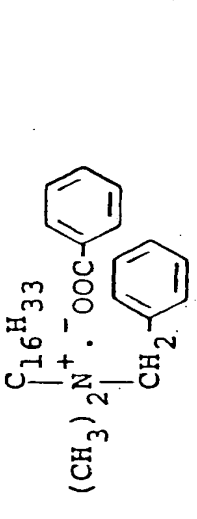
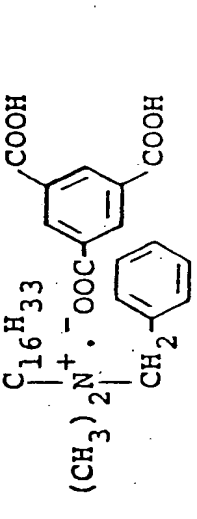
Masse	Modifizierendes Mittel	Zugesetzte Menge des modifizierenden Mittels, Gew.-%	Men-Ansprechgeschwindigkeit		Strom $\mu\text{A}/\text{cm}^2$	Durchlässigkeit, %	Orientierbarkeit
			Anstiegszeit	Abfallszeit			
A	nicht verwendet	0	-	-	1	100	keine
B	Tetrabutylammoniumbromid $(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{N}^+\text{Br}^-$	0.1	70	400	5	30-40	keine
C	Benzyltrimethylcetylammmoniumdinitrobenzoat 	0.25	38	208	66.9	20	senkrechte Orientierung
D	Benzyltrimethylcetylammmoniumnitrobenzoat 	0.25	57	330	22	17.5	senkrechte Orientierung

Tabelle 1 (Forts.)

Masse	Modifizierendes Mittel	Zugesetzte Menge des modifizieren- den Mittels, Gew.-%	Ansprech- geschwindigkeit, mSek.		Strom, $\mu\text{A}/\text{cm}^2$	Durch- lässigkeit, %	Orientier- barkeit
			An- stiegs- zeit	Abfalls- zeit			
E	Benzoldimethylcetylammonium- isopropylbenzoat 	0.25	60	396	16.5	22	senkrech- te Orien- tierung
F	Benzoldimethylcetylammonium- benzoat 	0.05	55	270	12	20	senkrech- te Orien- tierung
G	Benzoldimethylcetylammonium- trimellitit 	0.05	89	200	2.0	38.7	waage- rechte Orien- tierung

Die vorstehenden Ergebnisse zeigen, daß die flüssigen Kristallmassen (C), (D), (E) und (F) eine starke Verbesserung der Trübungs- und Ansprechgeschwindigkeit aufweisen und die gleichmäßige Anordnung der Moleküle des flüssigen Kristallmaterials ohne jedes andere Orientierungsmittel ermöglichen.

Beispiel 2

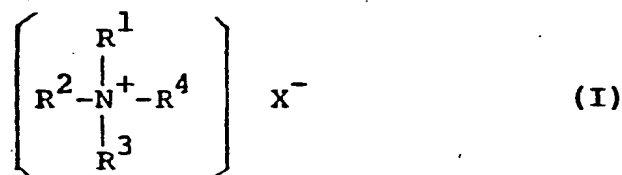
Eine Ausführungsform der Erfindung ist in der Abbildung dargestellt, die einen Querschnitt durch eine mit einer flüssigen Kristallmasse versehene Anzeigevorrichtung zeigt. Hierbei bedeuten 1 und 2 die Glasplatten, auf deren Oberflächen die Elektroden 4 und 5 aufgebracht sind. Auf die Elektroden 4 und 5 ist ein SiO-Film 6 durch Aufdampfen im Vakuum gebildet worden. Zwischen den Platten 1 und 2 ist eine flüssige Kristallmasse 3 zwischen den Elektroden 4 und 5 und dem Überzugsfilm 6 angeordnet, durch den eine Spannung an die flüssige Kristallmasse gelegt wird. Der Abstand zwischen den Platten 1 und 2 wird mit einem Distanzstück 7 eingestellt. Mit der Bezugsziffer 8 ist eine Dichtungsmasse bezeichnet.

Die flüssige Kristallmasse 3 besteht aus einem Gemisch von p-Methoxybenzyliden-p'-n-butylanilin und p-Äthoxybenzyliden-p'-n-butylanilin im Gewichtsverhältnis von 60:40. Dieses Gemisch enthält Benzyltrimethylcetylammiumdinitrobenzoat in einer Menge von 0,25 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge des flüssigen Kristallmaterials.

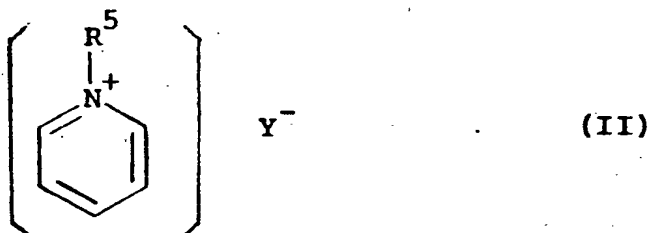
Die in der vorstehend beschriebenen Weise mit Hilfe der flüssigen Kristallmasse aufgebaute Anzeigevorrichtung zeigt eine hohe Empfindlichkeit. Sie weist ferner eine wesentlich verbesserte Orientierbarkeit auf.

P a t e n t a n s p r ü c h e

- 1) Flüssige Kristallmasse, enthaltend ein flüssiges Kristallmaterial und als modifizierendes Mittel wenigstens eine Ammoniumverbindung der Formel



worin R^1 ein Alkylrest oder Aralkylrest ist, R^2 , R^3 und R^4 jeweils für einen Alkylrest stehen und X der Rest einer organischen Säure nach Entfernung eines kationischen Wasserstoffatoms aus dieser Säure ist (mit der Maßgabe, daß der Alkylrest, für den R^2 steht, eine wesentlich längere gerade Kohlenstoffkette als die anderen Reste R^1 , R^3 und R^4 hat), und/oder wenigstens eine Pyridiniumverbindung der Formel



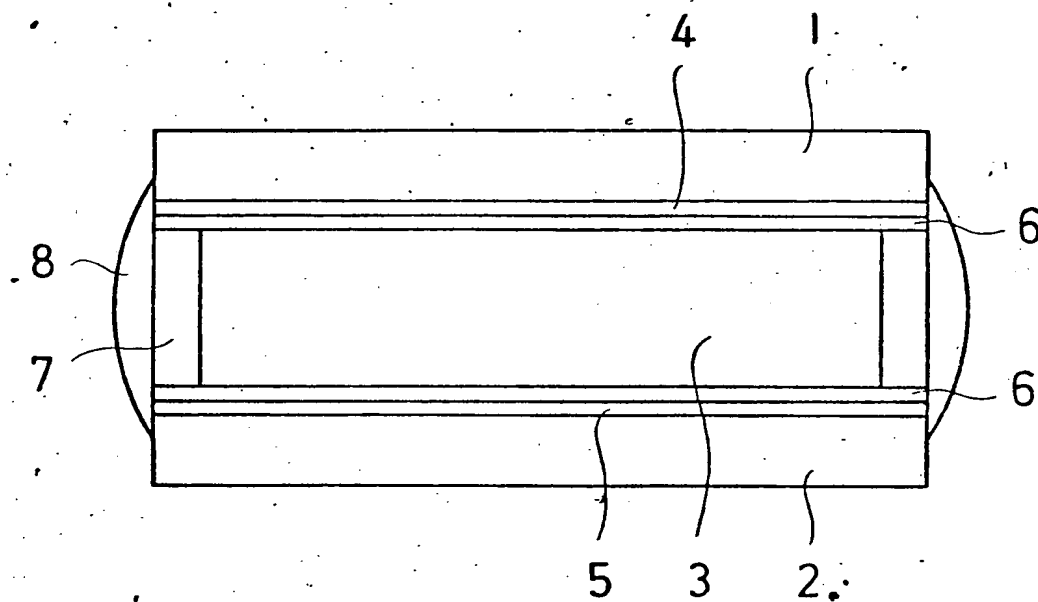
worin R^5 ein Alkylrest mit einer ziemlich langen geraden Kohlenstoffkette und Y der Rest einer organischen Säure nach Entfernung eines kationischen Wasserstoffatoms aus dieser Säure ist, wobei der Pyridinring gegebenenfalls eine oder mehrere aufkondensierte aromatische Ringe enthalten kann.

- 2) Flüssige Kristallmasse nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß sie als modifizierendes Mittel eine Ammoniumverbindung der Formel (I) enthält, in der R^1 ein Alkylrest mit 1 bis 5 C-Atomen oder ein

- Aralkylrest mit 7 bis 10 C-Atomen, R^2 ein Alkylrest mit 12 bis 20 C-Atomen ist, R^3 und R^4 jeweils für einen Alkylrest mit 1 bis 5 C-Atomen stehen und X der Rest einer organischen Monocarbonsäure nach Entfernung eines kationischen Wasserstoffatoms aus dieser Säure ist.
- 3) Flüssige Kristallmasse nach Anspruch 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß R^1 ein Methylrest, Äthylrest oder Benzylrest, R^2 ein C_8-C_{20} -Alkylrest ist, R^3 und R^4 jeweils für einen Methylrest stehen und X der nach Entfernung eines kationischen Wasserstoffatoms verbleibende Rest einer substituierten oder unsubstituierten Benzoesäure ist.
- 4) Flüssige Kristallmasse nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß sie als modifizierendes Mittel eine Pyridiniumverbindung der Formel (II) enthält, in der R^5 ein Alkylrest mit 12 bis 20 C-Atomen, Y der nach Entfernung eines kationischen Wasserstoffatoms verbleibende Rest einer organischen Monocarbonsäure ist und auf den Pyridinring gegebenenfalls ein monocyclischer, carbocyclischer oder Stickstoff enthaltender Heterocyclus aufkondensiert ist.
- 5) Flüssige Kristallmasse nach Anspruch 1 und 4, dadurch gekennzeichnet, daß R^5 ein C_8-C_{20} -Alkylrest und Y der nach Entfernung eines kationischen Wasserstoffatoms verbleibende Rest einer substituierten oder unsubstituierten Benzoesäure ist und auf den Pyridinring gegebenenfalls ein Benzolring aufkondensiert ist.
- 6) Mit einer flüssigen Kristallmasse nach Anspruch 1 bis 5 versehene Anzeigevorrichtung, gekennzeichnet durch zwei einander gegenüber und parallel zueinander angeordnete Platten (1, 2), die beide mit einer Elektrode (4, 5) versehen sind, und eine zwischen die beiden Platten gefüllte Schicht (3) aus einer flüssigen Kristallmasse

nach Anspruch 1 bis 5.

- 7) Anzeigevorrichtung nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß die mit der Elektrode (4, 5) versehenen Platten (1, 2) mit einem Film (6) aus SiO_x , worin x eine Zahl von mehr als 0 und nicht mehr als 2 ist, oder MgF_2 beschichtet sind.



C09K

3-34

AT:02.07.1976 OT:13.01.1977